第36卷 第3期 2016年6月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.3 Jun. 2016

醋酸对X70管线钢 CO_2 湿气顶部腐蚀行为影响

赵书振[1] 许立宁[1] 窦娟娟[1] 常炜[2] 路民旭[1]

1. 北京科技大学新材料技术研究院 北京 100083;
2. 中海石油研究总院 北京 100027

摘要: 采用动电位极化曲线和电化学阻抗法研究了X70管线钢在含不同浓度醋酸 (HAc) 饱和 CO_2 溶液中的电化学腐蚀行为，并用高温高压冷凝釜研究了HAc对X70钢顶部腐蚀行为的影响。结果表明，在饱和 CO_2 条件下，X70钢一直处于活化状态，随着HAc浓度的升高，其腐蚀电位正向偏移，腐蚀电流密度增大，这与 H^+ 浓度升高，促进了阴极反应有关。此外，HAc会破坏顶部试样表面沉积性保护膜，使产物膜变得疏松易脱落，直至局部基体裸露，加剧了局部腐蚀。同时，在实验和理论的基础上建立了HAc引起点蚀的机理模型，详细阐述了HAc对点蚀坑形成与发展的影响。

关键词: X70管线钢 醋酸 顶部腐蚀 局部腐蚀 湿气

中图分类号: TG172.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)03-0231-07

Influence of Acetic Acid on Top Localized Corrosion of X70 Steel Pipeline in CO_2 Containing Wet Gas

ZHAO Shuzhen[1], XU Lining[1], DOU Juanjuan[1], CHANG Wei[2], LU Minxu[1]

1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. CNOOC Research Center, Beijing 100027, China

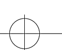
Abstract: The electrochemical corrosion behavior of X70 steel in CO_2 saturated solution with various concentrations of acetic acid was studied by means of potentiodynamic polarization measurement and EIS. Whilst the influence of acetic acid on the top localized corrosion (TLC) of X70 steel pipelines was examined in a set of high temperature and high pressure autoclave. The results showed that in the CO_2 saturated solution, the X70 steel was inactive state. While the free corrosion potential of X70 steel shifted positively and its corrosion current density increased with the increasing concentration of acetic acid, which may be related to the rising H^+ concentration, so that the cathodic reaction was promoted. In addition, because of the presence of acetic acid, the corrosion scale become loose and easy to detach from the substrate. Finally a pitting corrosion model was proposed to describe the initiation and evolution of the pitting process.

Key words: X70 pipeline steel, acetic acid, top of pipeline, localized corrosion, wet gas

1 前言

近几年，随着我国石油工业的快速发展，油气输送管道的腐蚀问题也变得日趋严重，并造成了很多不必要的经济损失。然而学者对于管线钢腐蚀的研究大多集中于纯 CO_2 环境，而对于在其中起到至关重要作用的有机酸的研究较少，而对于醋酸 (HAc) 对管线钢顶部腐蚀影响的研究更少。实际上，在我国的油气开采过程中，采出液中含有部分有机酸，而有机酸对管线钢的破坏具有很重要的作用[1]。在有

定稿日期: 2015-05-26
基金项目: 国家科技重大专项项目 (2011ZX05056) 资助
作者简介: 赵书振，男，1990年生，硕士生
通讯作者: 许立宁，E-mail: xulining@gmail.com，研究方向为油气开采领域 CO_2 腐蚀，新型含Cr低合金钢的开发
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.058



机酸中，醋酸的含量最高，约占总量的50%~90%[2]。Garsany等[3,4]认为，HAc会参与阴极反应，从而显著提高其阴极反应速率。Hedges等[5]认为HAc引起腐蚀速率提高的原因是在基体表面形成$Fe(Ac)_2$，而$Fe(Ac)_2$的溶解度很大，从而促进了基体中Fe的流失，加剧腐蚀。Amri等[6]认为，在存在HAc的腐蚀环境中，HAc是引起顶部局部腐蚀至关重要的因素。到目前为止，不同浓度的HAc对X70管线钢顶部局部腐蚀行为的影响以及对管线钢顶部沉积性保护膜形成的影响仍没有深入研究，本文将通过电化学手段和失重法对此展开较为深入的研究。

2 实验方法

本实验选用了油气输送管道中常用的X70管线钢为实验材料，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.055，Si 0.2，Mn 1.52，S＜0.0007，P 0.008，Nb 0.057，Mo，0.21，Ni 0.22，Cu≤0.010，Fe余量。实验用腐蚀介质为模拟某气田的采出液，用分析纯试剂和去离子水配置而成，其溶液中离子成分 (g/L) 为：K^+ 0.196，Ca^{2+} 0.512，Mg^{2+} 0.05，Cl^- 1.593，SO_4^{2-} 0.115，CO_3^{2-} 0.47，NO_3^- 0.17，Na^+余量。

2.1 电化学实验

电化学测试采用PARStart 2273电化学工作站，在常温常压环境下进行，实验前将腐蚀介质用CO_2除氧2 h，实验过程中持续通CO_2气体以维持饱和CO_2的环境。电化学测试采用三电极体系，工作电极为X70管线钢，参比电极用饱和甘汞电极(SCE)，Pt电极为辅助电极。试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm，工作面的表面积为1 cm^2，其余面用环氧树脂密封。实验前将试样用水砂纸打磨至800#，用丙酮除油，酒精清洗后用冷风吹干备用。

将X70钢试样置于含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液中进行电化学测试，Tafel曲线的测试扫描范围是±0.35 V (相对于开路电位)，扫描速率为0.166 mV/s；电化学阻抗谱 (EIS) 的测试频率范围是10^{-2}~10^5 Hz，振幅10 mV。实验中加入的HAc浓度分别为0，500，1000和2000 mg·L^{-1}。

2.2 高温高压冷凝釜实验

本实验所用高温高压冷凝釜实验装置如图1，实验前将模拟采出液用CO_2除氧2 h。试样为外径108 mm，内径100 mm及面宽11 mm的1/8弧形试样，将试样用水砂纸打磨至800#，用丙酮除油，酒精清洗后用冷风吹干备用。将试样封装在夹具上，放入高温高压冷凝釜中，除氧1 h以消除装釜过程中混入的O_2，然后设置实验参数。每组实验设置4个平行试样，其中1个试样腐蚀表面进行宏观和微观形貌观察，其余3个试样酸洗去除其腐蚀产物膜后采用失重法计算腐蚀速率并进行三维形貌观察。

高温高压冷凝釜中湿气温度 (溶液温度) 为45 ℃，冷凝温度 (管壁温度) 为10 ℃，模拟转速 (流速) 为1.72 m/s，CO_2分压为0.7 MPa，实验周期为15 d。进行了不同浓度HAc的对比实验，其中HAc浓度分别为0，500和1000 mg·L^{-1}。

2.3 形貌观察及成分分析

使用扫描电镜 (SEM，LEO-1450)，能谱仪 (EDS，KevexSigma) 和X射线衍射仪 (XRD，D/MAX-RB) 对试样表面形貌及成分进行分析。使用激光共聚焦显微镜 (CLSM，LEXT OLS4000) 分析三维形貌。

3 分析与讨论

3.1 X70钢在不同浓度HAc饱和CO_2溶液中动电位极化曲线的测试

图2为X70钢在含不同浓度HAc饱和CO_2溶液中的动电位极化曲线。可知，随着HAc浓度的升高，X70钢的腐蚀电位正向偏移，腐蚀电流密度不断增大，说明HAc的加入加速了腐蚀反应的发生。在不同的HAc浓度下，阳极极化曲线形状没有发生明显的变化，而阴极极化曲线形状发生了一定的变化，这表明：HAc的存在对阴极反应有较大的影响，而对阳极反应影响不大[7]。下面将详细讨论阴极反应发生的变化。

曲线1 (HAc含量为0 mg·L^{-1}) 的阴极反应：

$$2H_2CO_3 + 2e \rightarrow 2HCO_3^- + H_2 \quad (1)$$

$$2HCO_3^- + 2e \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2 \quad (2)$$

曲线2~4的阴极反应：

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (3)$$

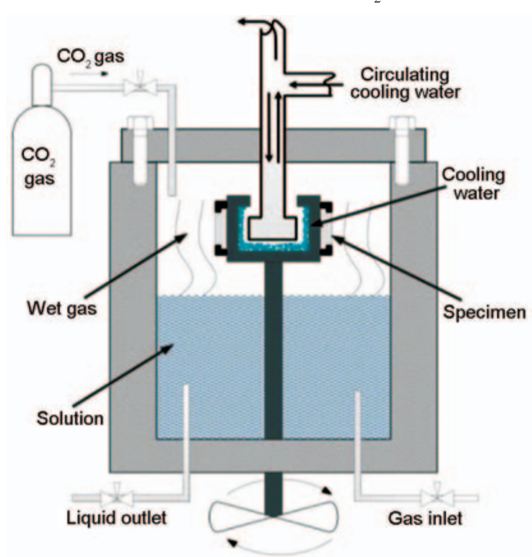


图1 高温高压冷凝反应釜结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of high temperature and high pressure autoclave

$$2H_2CO_3 + 2e \rightarrow 2HCO_3^- + H_2 \tag{4}$$

$$2HCO_3^- + 2e \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2 \tag{5}$$

$$2HAc + 2e \rightarrow H_2 + 2Ac^- \tag{6}$$

随着HAc浓度的升高，溶液pH值不断降低，其阴极反应 (3) 和 (6) 逐渐占据主导地位。同时，由于酸度的提高，体系出现了极限扩散的现象，这可能是

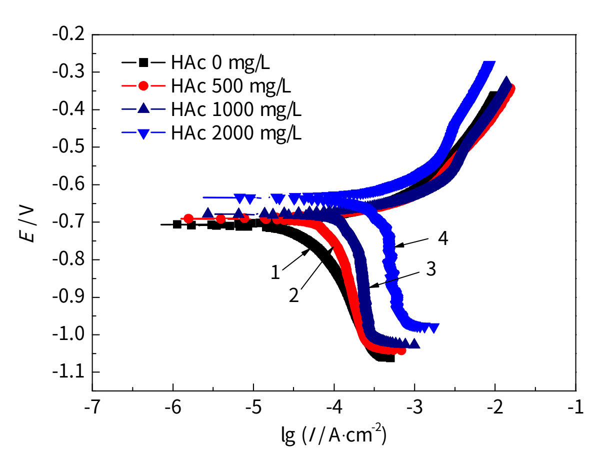


图2 X70钢在含不同浓度HAc饱和CO_2溶液中的动电位极化曲线

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of X70 steel in CO_2 saturated solutions containing various concentrations of HAc

由于随着醋酸的加入，显著降低了溶液的pH值，析氢反应加速，使得工作电极表面附着一些H_2，从而产生极限扩散[8]。

3.2 X70钢在不同浓度HAc溶液中的EIS谱

图3a为X70钢在含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液中EIS谱的对比图。可以看出，不同HAc浓度下的阻抗谱均含有两个时间常数：高频容抗弧与低频感抗弧。高频容抗弧与界面双电层的形成有关；低频感抗弧的形成与中间产物的吸附及脱附有关[9]，说明X70钢表面没有形成完整的保护膜，体系正处于一个吸附、脱附的动态平衡过程。这种中间产物产生于电极反应第一步，消失于电极反应的第二步[10]。

X70钢在酸性溶液中的阳极溶解过程如下[11]：

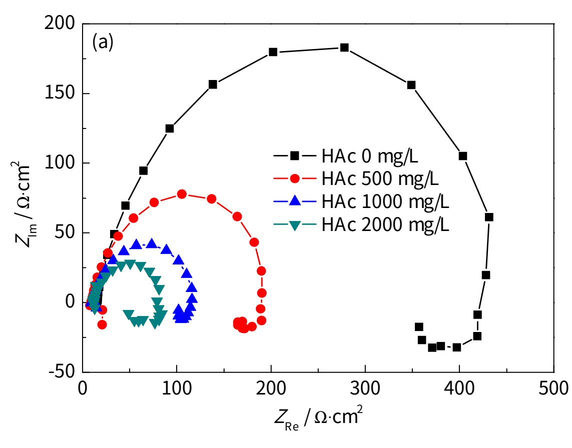
$$Fe + OH^- \rightarrow FeOH_{ads} + e \tag{7}$$

$$FeOH_{ads} \rightarrow FeOH^+ + e \tag{8}$$

$$FeOH^+ \rightarrow Fe^{2+} + OH^- \tag{9}$$

其中，$FeOH_{ads}$为吸附性中间产物，其吸、脱附的过程即对应EIS谱中的低频感抗弧。从图中还可以看出，高频容抗弧半径随着HAc浓度的升高而变小，这是由于HAc的存在加速了腐蚀的发生。

图3b为等效模拟电路图，表1列出的是根据等效电路对EIS数据进行拟合得到的主要电路元件参



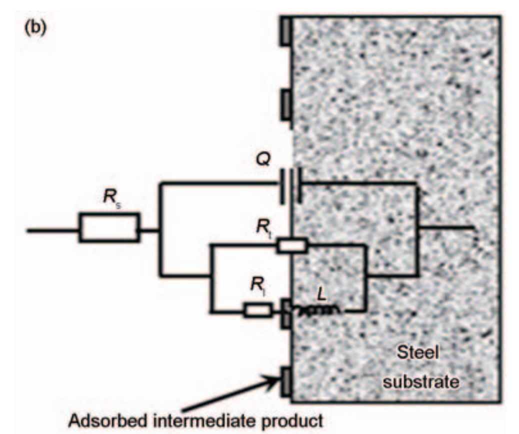


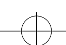
图3 X70钢在含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液中的EIS谱和等效拟合电路图

Fig.3 EIS (a) and equivalent circuit diagram (b) of X70 steel in CO_2 saturated solutions with various concentrations of HAc

表1 X70钢在含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液中的EIS等效电路拟合结果

Table 1 Equivalent circuit fitting results of X70 steel in CO_2 saturated solutions with various concentrations of HAc

HAc concentration mg·L^{-1}	R_s Ω·cm^2	Q, Y_0 10^{-4}·Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-n}	Q, n	R_t Ω·cm^2	R_l Ω·cm^2	L H·cm^2
0	15.62	2.6	0.85	455	1378	---
500	14.45	2.4	0.91	181.9	723.4	---
1000	11.16	5.0	0.82	110.5	409.7	---
2000	13.05	5.1	0.86	71.3	75.8	539



数。其中，R_s为溶液电阻，Q为常相位角元件，R_t为电荷传递电阻，R_l是和低频感抗有关的阻抗，L是电感。其中R_t随着HAc浓度的升高而变小，说明其腐蚀速率升高，HAc加速了反应的进行，这与极化曲线测得的结果一致。

3.3 HAc对X70管线钢顶部腐蚀产物膜及局部腐蚀的影响

图4为X70管线钢在高温高压冷凝反应釜中含不同HAc浓度的饱和CO_2溶液条件下腐蚀后的平均腐蚀速率。可以看出，随着HAc浓度的升高，X70钢的平均腐蚀速率不断增大，这与电化学方法得出的结论一致。

3.3.1 HAc对X70钢腐蚀产物膜的影响　图5是在含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液条件下X70管线钢腐蚀15 d后的顶部腐蚀宏观形貌图。其中图5a，c和e为未去除腐蚀产物膜试样；图5b，d和f为酸洗后去除腐蚀产物膜试样。可见，在纯CO_2条件下，X70钢表面光滑平整，未出现明显的点蚀坑，腐蚀形态为全面腐蚀。在HAc浓度为500和1000 mg·L^{-1}时，试样表面凹凸不平，可见HAc使得X70钢发生了局部腐蚀。随着HAc浓度的增大，X70钢发生局部腐蚀的趋势增大[12]。

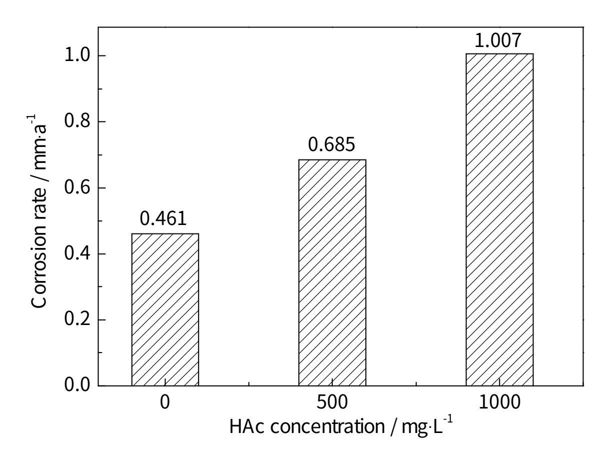


图4 X70钢在含不同浓度HAc的CO_2饱和溶液中的腐蚀速率

Fig.4 Corrosion rates of X70 steel in CO_2 saturated solutions with different concentrations of HAc

图6所示为X70钢腐蚀后表面的SEM像。通过微观图像的对比来分析HAc对表面产物膜的影响。其中图6d和e是图6c中D和E区域的放大图。

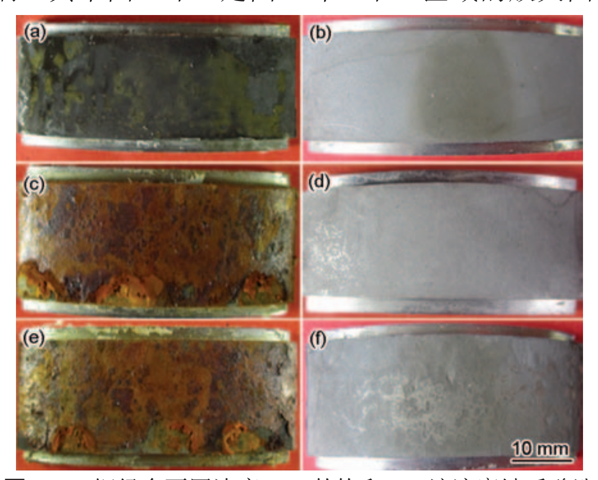


图5 X70钢经含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液腐蚀后酸洗前后的宏观形貌

Fig.5 Macro-morphologies of X70 steel immersed in CO_2 saturated solutions with HAc concentrations of 0 mg·L^{-1} (a, b), 500 mg·L^{-1} (c, b) and 1000 mg·L^{-1} (e, f) before (a, c, e) and after (b, d, f) removal of the corrosion products

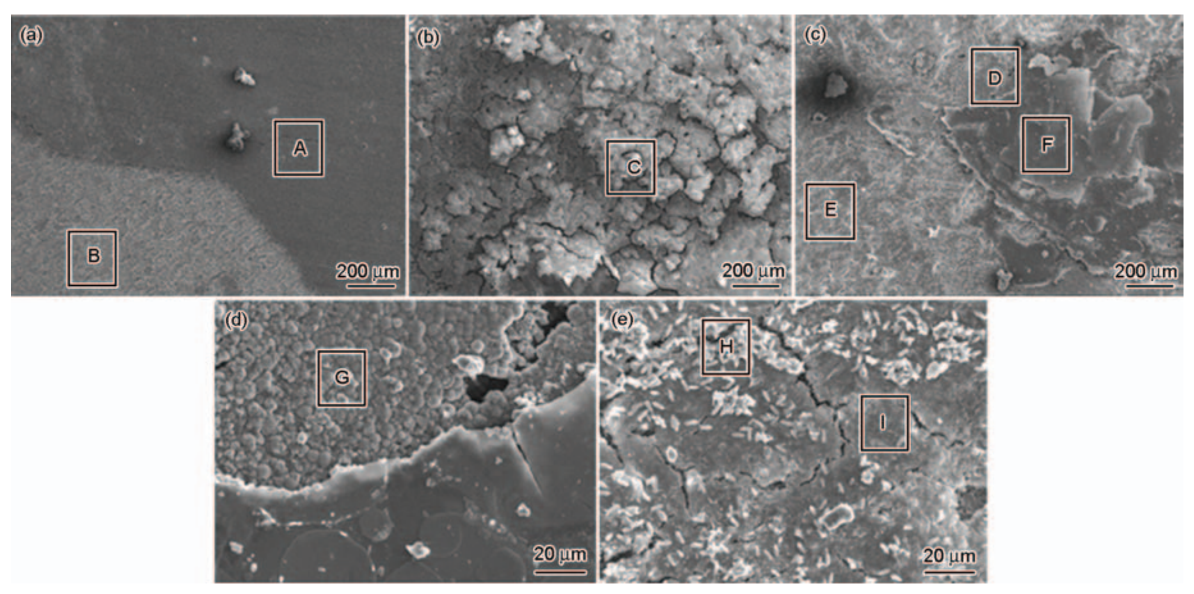


图6 X70钢在含不同浓度HAc的饱和CO_2溶液中腐蚀后的表面SEM像

Fig.6 SEM images of X70 steel in CO_2 saturated solutions with HAc concentrations of 0 mg·L^{-1} (a), 500 mg·L^{-1} (b), 1000 mg·L^{-1} (c) and the magnified images of areas D (d) and E (e) in Fig.6c

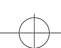


图7是图6相应图标区域的EDS结果。图8为从试样表面获得腐蚀产物的XRD谱。

从图6a中可以看出，在纯CO_2条件下，碳钢的Fe基体表面覆盖了一层极其均匀的$FeCO_3$腐蚀产物膜，从图7a中可以证实腐蚀产物的成分，表观上可以看出产物膜致密度好，保护性强，可以在一定程度上抑制基体内部的腐蚀。如图6b所示，随着HAc的加入，$FeCO_3$腐蚀产物膜变得异常疏松，大部分已经龟裂，其对基体的保护作用不强，导致顶部腐蚀速率的提高。随着HAc浓度升高到1000 mg·L^{-1} (图6c)，产物膜完整性进一步下降，局部基体裸露；通过图7f和g的EDS结果可以分析出，在图6c中的E区域中$FeCO_3$晶粒只是零散的分散在Fe基体表面，使得较大部分的基体暴露在腐蚀介质中，从而进一步加速了碳钢的腐蚀。

综上可以推测出，HAc对碳钢的破坏作用途径之一是通过破坏碳钢表面的腐蚀产物膜的完整性，使得内部基体得不到有效保护从而加剧腐蚀[13]。

3.3.2 HAc对X70钢局部腐蚀的影响　图9所示为X70钢试样去除产物膜后表面最深点蚀坑的三维体视显微镜像。

从图9和表2中可以看出，无HAc存在的时候试样表面没有局部腐蚀的产生，其腐蚀形式为均匀腐蚀，腐蚀速率较低。随着HAc浓度的升高，X70钢表面逐渐产生了点蚀，并且蚀坑深度和宽度不断地加大，因此可以断定，HAc的存在对局部腐蚀起到了至关重要的作用，其浓度越高，产生局部腐蚀的风险性越高[14]。

从上述的实验结果分析与讨论以及图2的极化曲线图中可以发现，在不同的HAc浓度下碳钢的腐

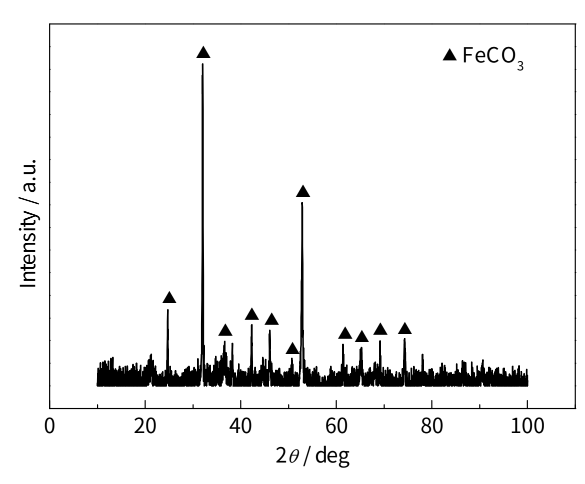


图8 试样表面腐蚀产物的XRD谱

Fig.8 XRD patterns of corrosion products of sample surface

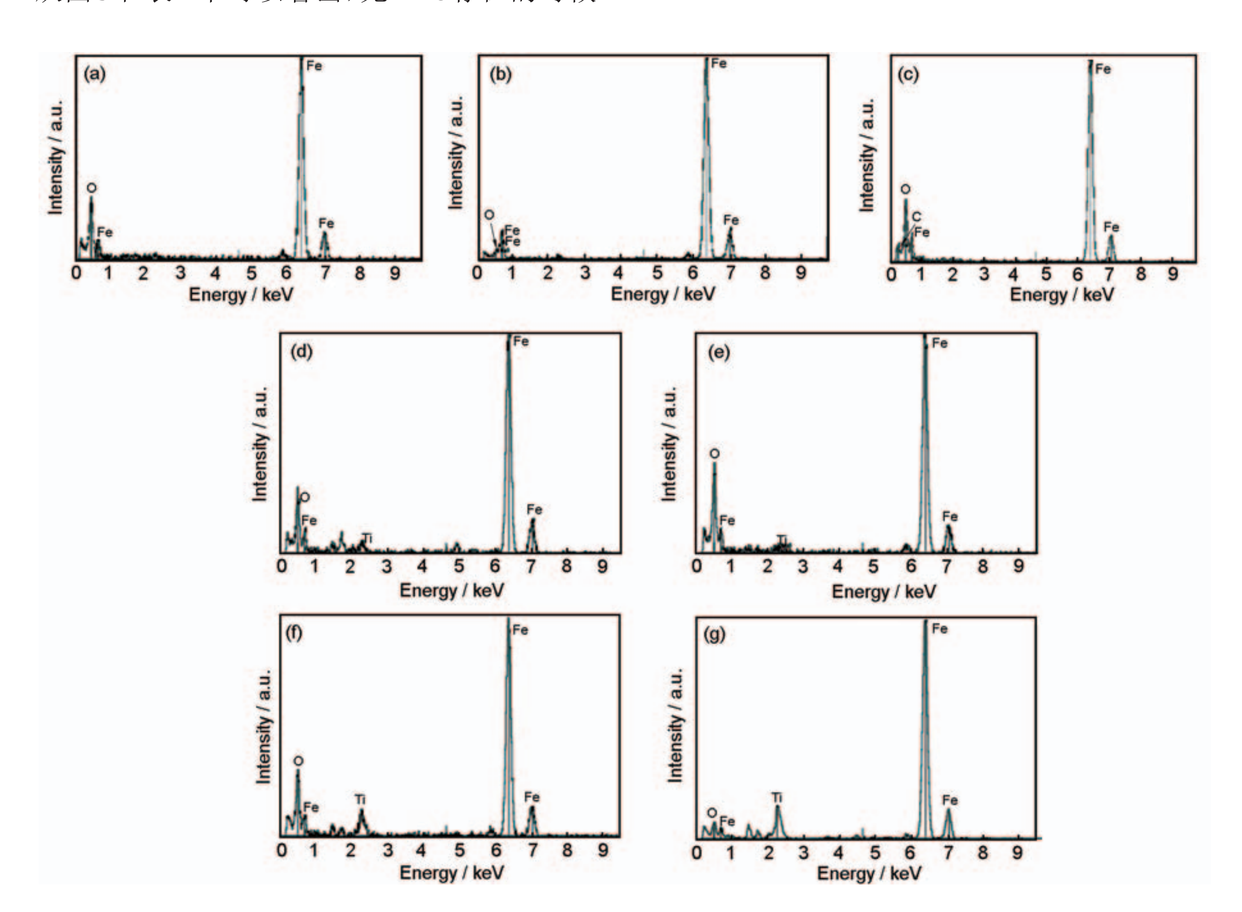


图7 X70钢表面腐蚀产物的EDS结果

Fig.7 EDS results of areas A (a), B (b), C (c), F (d), G (e), H (f) and I (g) in Fig.6

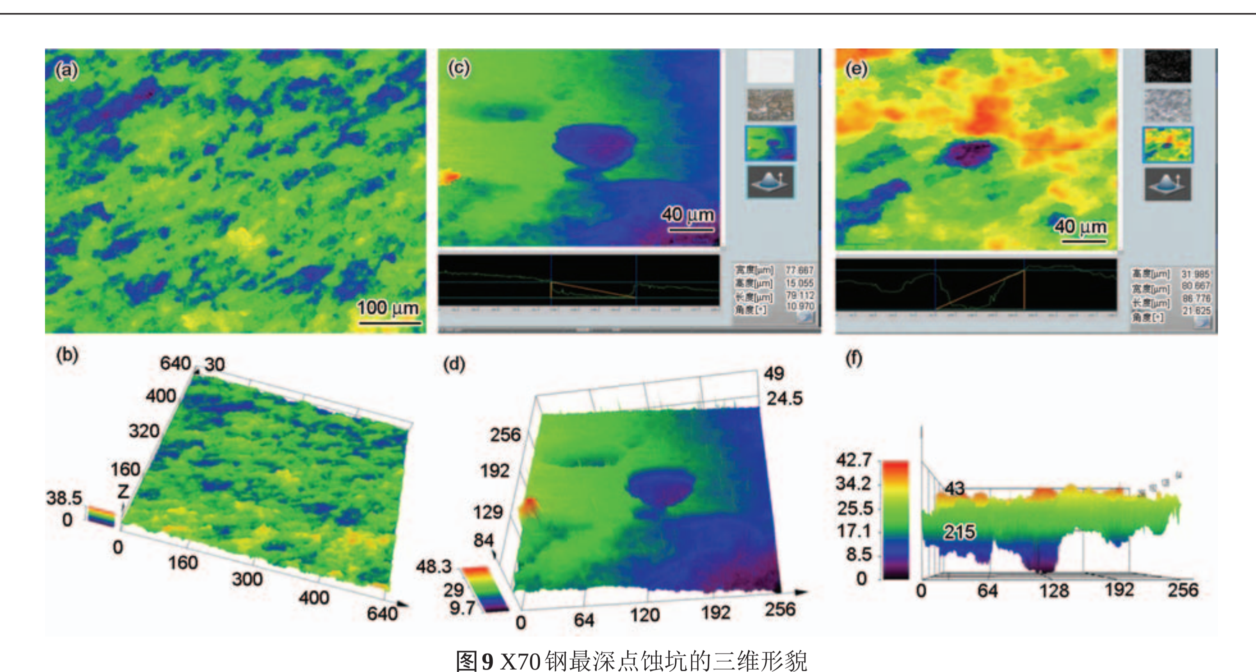


图9 X70钢最深点蚀坑的三维形貌

Fig.9 3D images of the deepest pits of X70 steel immersed in CO_2 saturated solutions with 0 mg·L^{-1} (a, b), 500 mg·L^{-1} (c, d) and 1000 mg·L^{-1} (e, f) HAc

表2 不同HAc浓度下X70钢的点蚀坑深度

Table 2 Pitting depth of X70 steel immersed in CO_2 saturated solutions with various concentrations of HAc

HAc concentration mg·L^{-1}	Pitting depth μm	Pitting width μm
0	---	---
500	15.055	77.617
1000	31.985	80.667

蚀电位不同，因此，在局部如果存在HAc浓度梯度，那么就会在此处形成电位差，进而形成一个微电池，使得局部腐蚀加剧，进而导致点蚀的产生。

针对HAc对X70钢局部腐蚀的重要作用，提出点蚀发展模型来阐述点蚀发展机制[15]。如图10a所示，由于在碳钢的表面必然存在高低不同的位置，而又因为此处几何形状的特殊性而使得HAc难以进入低谷处，因此会形成谷底到开口处的HAc由低变高的浓度梯度，固然会引起电位的梯度变化，即从I到III电位逐渐升高，此处会形成微电池，即I处被阳

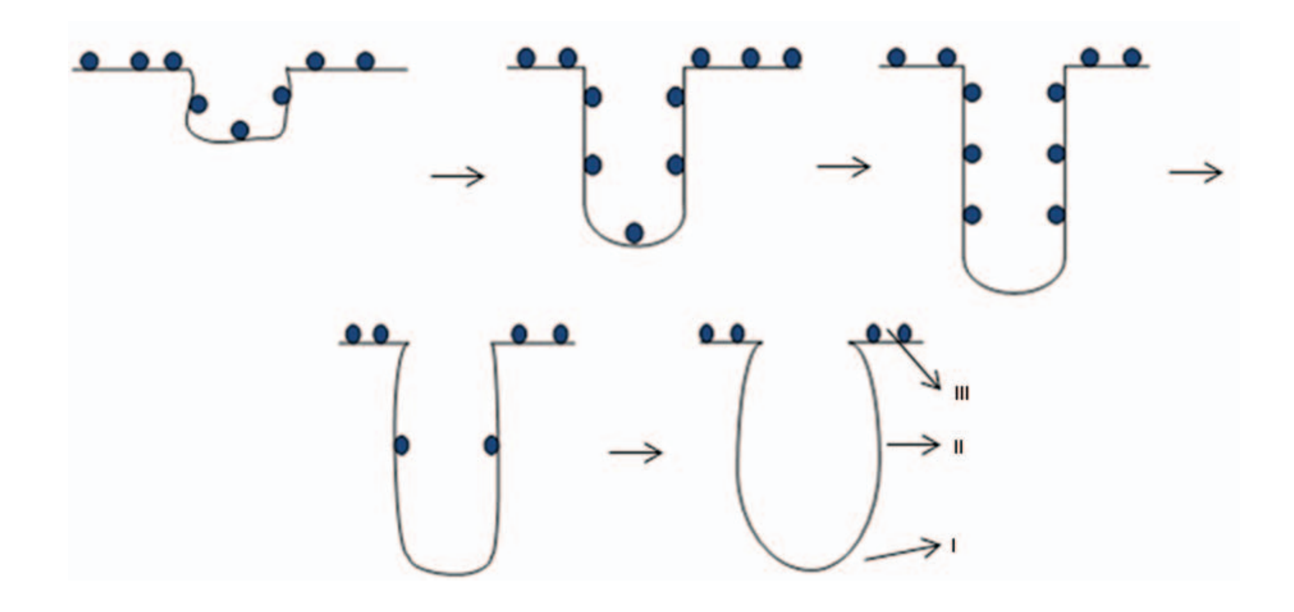
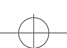


图10 HAc引发点蚀形成机制示意图

Fig.10 Formation mechanism of pitting (I: bottom of pitting; II: middle part of pitting; III: top of pitting)



极极化，III处成为阴极，因此低谷处在HAc及H_2CO_3的作用下不断加深，如图10b所示。当I处HAc被消耗，而表面的HAc因为几何形状原因而难以及时向I处供应，竖直方向的发展因HAc的耗尽而停止，如图10c所示。同样的原理，此时侧壁II处的HAc浓度低于III处，使得侧壁局部被阳极极化，蚀坑横向发展，如图10d；而II处HAc耗尽导致侧向发展停止，最终形成图10e所示的半球形蚀坑。在存在HAc的情况下，HAc对点蚀的贡献很大。

4 结论

(1) HAc的浓度会影响碳钢的腐蚀电位和腐蚀电流密度，随着HAc浓度的升高，碳钢腐蚀电位不断升高，同时腐蚀电流密度也不断增大，腐蚀加剧。

(2) HAc对碳钢的腐蚀具有非常重要的影响，是引起碳钢表面点蚀的决定性因素。

(3) HAc的存在会使基体表面产物膜变得疏松甚至脱落，从而使内部基体得不到膜层的保护而进一步遭到侵蚀，最终导致管线钢的严重破坏。

(4) 碳钢表面不同位置的HAc浓度差会诱发点蚀的产生，由于HAc浓度梯度的存在会使得碳钢局部形成一个微电池，坑底被阳极极化，坑外侧为阴极，从而为点蚀的发展提供了驱动力，促进了点蚀坑的产生。

参考文献

[1] Zhang G A, Cheng Y F. Corrosion of X65 steel in CO_2-saturated oil-field formation water in the absence and presence of acetic acid [J]. Corros. Sci., 2009, 51(8): 1589

[2] Li L H, Gong B, Yuan Y, et al. The influence of HAc on carbon steel of CO_2 corrosion [J]. Nat. Gas Oil, 2014, 32(3): 50
(李林辉, 龚兵, 袁勇等. 醋酸对碳钢CO_2腐蚀的影响 [J]. 天然气与石油, 2014, 32(3): 50)

[3] Garsany Y, Pletcher D, Hedges B. Speciation and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide [J]. J. Electroanal. Chem., 2002, 538: 285

[4] Garsany Y, Pletcher D, Sidorin D, et al. Quantifying the acetate-enhanced corrosion of carbon steel in oilfield brines [J]. Corrosion, 2004, 60: 1155

[5] Hedges B, Mc Veigh L. The role of acetate in CO_2 corrosion: The double whammy [A]. Corrosion/1999 [C]. San Antonio: 1999

[6] Amri J, Gulbrandsen E, Nogurira R P. Pit growth and stifing on carbon steel in CO_2-containing media in the presence of HAc [J]. Electrochim. Acta, 2009, 54: 7338

[7] Zhang G A, Cheng Y F. On the fundamentals of electrochemical corrosion of X65 steel in CO_2-containing formation water in the presence of acetic acid in petroleum production [J]. Corros. Sci., 2009, 51(1): 87

[8] Gulbrandsen E, Bilkova K. Solution chemistry effects on corrosion of carbon steels in presence of CO_2 and acetic acid [A]. Corrosion/2006 [C]. San Diego: 2006

[9] Cao C N. Electrochemical Corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994
(曹楚南. 腐蚀电化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994)

[10] Chen C F, Lu M X, Zhao G X, et al. The EIS analysis of cathodic reactions during CO_2 corrosion of N80 steel [J]. Acta Metall. Sin., 2003, 39(1): 94
(陈长风, 路民旭, 赵国仙等. N80油套管钢CO_2腐蚀阴极过程电化学阻抗谱分析 [J]. 金属学报, 2003, 39(1): 94)

[11] Deng H Y, He X Y, Wang H Y, et al. The corrosion behavior of X70 steel in the solution of HAc-NaAc with CO_2 saturated [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2007, 27(4): 224
(邓海英, 何晓英, 王红云等. X70钢在饱和CO_2的HAc-NaAc溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 224)

[12] Sun Y, George K, Nesic S. The effect of acetic acid on localized-CO_2 corrosion in wet gas flow [A]. Corrosion/2003 [C]. San Diego: 2003

[13] Nordsveen M, Nesic S, Nyborg R. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate scales- part 1: Theory and verification [J]. Corrosion, 2003, 59: 443

[14] Amri J. On growth and stifling of localized corrosion attacks in CO_2 and acetic acid environments: Application to the Top-of-Line corrosion of wet gas pipelines operated in stratified flow regime [D]. Rhone- Alpes: Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009

[15] Amri J, Gulbrandsen E, Nogueira R P. The effect of acetic acid on the pit propagation in CO_2 corrosion of carbon steel [J]. Electrochem. Commun., 2008, 10(2): 200

